

(19)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041303

(43)Date of publication of application : 09.02.1990

---

(51)Int.Cl. C08F 10/00

C08F 4/62

---

(21)Application number : 01-152449 (71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 16.06.1989 (72)Inventor : EWEN JOHN A  
RAZAVI ABBAS

---

(30)Priority

Priority number : 88 220007 Priority date : 15.07.1988 Priority country : US

---

(54) MANUFACTURE OF SYNDIOTACTIC POLYOLEFIN AND CATALYST

$R''(CpR)(CpR')MeQ$

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a syndiotactic polyolefin of high crytallinity and wide molecular weight distribution by introducing a specific metallocene catalyst to produce the syndiotactic polyolefin into a polymerization reaction region containing an olefin monomer and polymerizing it.

CONSTITUTION: A polymer of the present invention is prepared by introducing a metallocene catalyst [for example, isopropyl (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride or the like] represented by a formula [Cp is (substituted) cyclopentadienyl ring; Rn is a C1-20 hydrocarbyl moiety; Rm is a C1-20

hydrocarbyl moiety; R'' is a structural cross link between Cp rings to impart stereorigidity to a catalyst; Me is a metal of 4b, 5b, or 6b group in a periodic table; Q is a C1-20 hydrocarbyl moiety, halogen; 0 k 3; 0 n 4; 1 m 4; Rm' is selected so that (CpRm') and (CpRn) differ sterically] into a polymerization reaction region containing an olefin monomer [for example, propylene or the like] and maintaining a polymerization reaction condition.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-41303

⑬ Int. Cl.

C 08 F 10/00  
4/62

識別記号

MFG

庁内整理番号

8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全18頁)

⑮ 発明の名称 シンジオタクチックポリオレフィンの製造方法及び触媒

⑯ 特 願 平1-152449

⑰ 出 願 平1(1989)6月16日

優先権主張 ⑱ 1988年7月15日 ⑲ 米国(US) ⑳ 220007

㉑ 発 明 者 ジョン・エイ・ユーエ アメリカ合衆国テキサス州ヒューストン・セントウッドア  
ベニュー 16615

㉒ 発 明 者 アバース・ラザビ アメリカ合衆国テキサス州シーブルック・ノースレブスド  
ルフナンバー713 2601

㉓ 出 願 人 ファイナ・テクノロジー アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボック  
ス 410  
ー・インコーポレーテ  
ッド

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

シンジオタクチックポリオレフィンの製造方法  
及び触媒

2 特許請求の範囲

1. 下記式



但し 各  $C_p$  はシクロペンタジエニル又は置換さ  
れたシクロペンタジエニル環であり;

各  $R_1$  は同一又は異なっているもよく、1  
-20炭素原子を有するヒドロカルビル残  
基であり; 各  $R'_1$  は同一又は異なっている  
もよく、1-20炭素原子を有するヒドロ  
カルビル残基であり;  $R''$  は触媒に立体剛  
性をもたらす  $C_p$  環の間の構造的架橋であ  
り;  $Me$  は元素の周期律表の4b、5b、  
又は6b族の金属であり; 各  $Q$  は1-20  
炭素原子を有するヒドロカルビル残基又は  
ハロゲンであり;  $0 \leq k \leq 3$ ;  $0 \leq n \leq 4$ ;  
及び  $1 \leq m \leq 4$  であり; 及び

$R'_1$  は  $(C_p R'_1)$  が  $(C_p R_1)$  と立体的に  
相違しているように選択される、

によって表記されるシンジオタクチックポリオレ  
フィンを製造するために使用されるメタロセン触  
媒。

2.

a) 式



但し 各  $C_p$  はシクロペンタジエニル又は置換さ  
れたシクロペンタジエニル環であり;

各  $R_1$  は同一又は異なっているもよく、1  
-20炭素原子を有するヒドロカルビル残  
基であり; 各  $R'_1$  は同一又は異なっている  
もよく、1-20炭素原子を有するヒドロ  
カルビル残基であり;  $R''$  は触媒に立体剛  
性をもたらす  $C_p$  環の間の構造的架橋であ  
り;  $Me$  は元素の周期律表の4b、5b、  
又は6b族の金属であり; 各  $Q$  は1-20  
炭素原子を有するヒドロカルビル残基又は  
ハロゲンであり;  $0 \leq k \leq 3$ ;  $0 \leq n \leq 4$ ;

及び  $1 \leq m \leq 4$  であり；及び

$R'_{\alpha}$  は  $(C_p R'_{\alpha})$  が  $(C_p R_{\alpha})$  と立体的に相違しているように選択される、

によって表記されるメタロセン触媒を選択し；及び

b) 該触媒をオレフィン単量体を含む重合反応区域中に導入し、そして反応区域を重合反応条件下に保持する

ことから成る、シンジオタクチックポリオレフィンを形成するオレフィン重合体の重合方法。

3.

a) 式



但し 各  $C_p$  はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

各  $R_{\alpha}$  は同一又は異なっているが、1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各  $R'_{\alpha}$  は同一又は異なっているが、1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり； $R''$  は触媒に立体剛

ルベンと接触させ、

b) 該架構したジシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンを式  $MeQ_{\alpha}$  の金属化合物

但し  $Me$  は元素の周期律表の 4 b、5 b、又は 6 b 族の金属であり；各  $Q_{\alpha}$  は 1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり及び  $0 \leq k \leq 4$  である、

と、架構したジシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンが該金属化合物を触媒して架構したメタロセンを生じるのに十分な反応条件下で接触させること

から成る架構したメタロセン触媒の製造方法。

3 発明の詳細な説明

#### 本発明の技術的背景

本発明は三個又はそれより多数の炭素原子を有するオレフィンを重合させてシンジオタクチックな立体化学的配置を持つ重合体を製造する触媒及び方法に関する。触媒及び方法はプロピレンを重合させて高度に結晶性であるシンジオタクチック

性をもたらす二つの  $C_p$  環の間の構造的架構であり； $Me$  は元素の周期律表の 4 b、

5 b、又は 6 b 族の金属であり；各  $Q_{\alpha}$  は 1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び  $1 \leq m \leq 4$  であり；及び

$R'_{\alpha}$  は  $(C_p R'_{\alpha})$  が  $(C_p R_{\alpha})$  と立体的に相違しているように選択される、

によって表記される少なくとも二種の異なるメタロセン触媒を使用し；及び

b) 該触媒をオレフィン単量体を含む重合反応区域中に導入し、そして反応区域を重合反応条件下に保持する

ことから成る、広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリオレフィンの重合方法。

4.

a) 架構したジシクロペンタジエン又は置換されたジシクロペンタジエンを生成するのに十分な反応条件下でシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンをフルベン又は置換されたフ

ポリプロピレンの新規微細構造を形成する際に特に有用である。

本発明を要約すれば、シンジオタクチックポリオレフィンの製造に使用されるメタロセン触媒を提供するもので、該触媒はシクロペンタジエニル環の一つが他の環と事実上異なる方式で置換されている架構したメタロセンから成り、この種の触媒は極めて特異性が高く、又新規微細構造を有する重合体を生成する。本発明は更に重合工程に一種又は多種の触媒を使用することを包含している。該触媒は一般に式



但し 各  $C_p$  はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

各  $R_{\alpha}$ 、及び  $R'_{\alpha}$  は同一又は異なっており、1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり； $R''$  は触媒に立体剛性をもたらす  $C_p$  環の間の構造的架構であり；

$Me$  は元素の周期律表の 4 b、5 b、又は 6 b 族の金属であり；各  $Q_{\alpha}$  は 1-20 炭素

原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び  $1 \leq m \leq 4$  であり；及び

$R'$  は  $(C_p R'_a)$  が  $(C_p R_a)$  と立体的に相違しているように選択される、

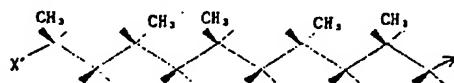
によって記載される。

当該技術で周知のように、シンジオタクチック重合体は不斉炭素原子の鏡像的形態を有する単量体単位が高分子主鎖中で互いに交互に且つ規則正しく続いているという独特な立体化学的構造を有している。シンジオタクチックポリプロピレンは最初にナッタ(Natta)等により米国特許第3,258,455号中で開示された。ナッタのグループは三塩化チタン及びジエチルアルミニウムモノクロリドから製造された触媒を使用することによりシンジオタクチックポリプロピレンを得た。ナッタ等の後期の米国特許第3,305,538号はシンジオタクチックポリプロピレンを製造するために、バナジウムトリアセチルアセトネート又はハロゲン化バナジウム化合物を有機アルミニウム化

のように記載される。

構造を記載する別な方法はNMRの使用によることである。アイソタクチックなペンタド(pentad)に対するボーベイ(Bovey)のNMR命名法は... mmm... であり、各“m”は“メソ(meso)”ダイアド(dyad)又は平面の同じ側にある連続したメチル基を表している。技術上既知なように、高分子鎖の構造が少しでも偏差(deviation)又は逆転すると、重合体のアイソタクチック性及び結晶性の度合いが低下する。

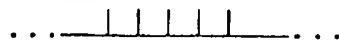
アイソタクチック構造と対照的に、シンジオタクチック重合体は高分子鎖中の連続する単量体単位の第三炭素原子に結合したメチル基が重合体の平面の交互の側にある重合体である。シンジオタクチックポリプロピレンは下記：



のようにジグザグな表記で示される。フィッシャー投影式を使用すると、シンジオタクチック重合

合物と組み合わせて使用することを開示している。エムリック(Erick)の米国特許第3,364,190号はシンジオタクチックポリプロピレンを製造するために、微粉砕されたチタン又はバナジウムの三塩化物、塩化アルミニウム、トリアルキルアルミニウム及び橋を含むルイス塩基から成る触媒系を開示している。

これらの特許文献に開示されたように、且つ技術上周知のように、シンジオタクチックポリプロピレンの構造及び性質はアイソタクチックポリプロピレンの構造、性質とは顯著に異なっている。アイソタクチック構造は重合体の主鎖を通る仮想的な平面の同じ側に、連続する単量体単位の第三炭素原子に結合しているメチル基を有する、即ちメチル基が全て同平面の上又は下方にあると一般に記載されている。フィッシャーの投影式を使用すれば、アイソタクチックポリプロピレンの立体化学的配列は下記：



体の構造は下記：



のように表示される。NMR命名方法においては、このペンタドは... rrrr... のように記載され、各“r”は“ラセミ(racemic)”ダイアド、即ち平面の交互の側にある連続したメチル基を表す。高分子鎖中のrダイアドの%は重合体のシンジオタクチック性の度合いを決定する。シンジオタクチック重合体は結晶性であり、且つアイソタクチック重合体のようにキシレンに不溶性である。この結晶化度はシンジオタクチック及びアイソタクチック重合体の両者を、キシレンに可溶であるアタクチック重合体と区別するものである。アタクチック重合体は重合体主鎖中の繰り返し単位の配置に規則的な秩序が見られず、主としてワックス状の生成物を形成する。

触媒が三種の脱での重合体を製造することは可能であるが、アタクチックの生成が極めて僅かで、主としてアイソタクチック又はシンジオタクチック

ク重合体を生成する触媒が望ましい。アイソタクチックポリオレフィンを生成する触媒は1987年、4月3日付けの米国特許出願番号第034,472号; 1987年、9月11日付けの米国特許出願番号第096,075号; 及び1987年、9月11日付けの米国特許出願番号第095,755号に開示されている。これらの特許出願はオレフィンを重合させてアイソタクチックな重合体を形成し、及び特に高度なアイソタクチックポリプロピレンの重合に有用である対掌性(chiral)の立体剛性(stereorigid)なメタロセン(metallocene)触媒を開示している。しかし本発明はシンジオタクチックポリオレフィン、及び特にシンジオタクチックポリプロピレンの重合に有用である異なった種類のメタロセン触媒を提供する。

新規に発見された触媒に加えて、本発明は又新規微細構造を有するシンジオタクチックポリプロピレンを提供する。触媒の構造はアイソタクチック重合体と異なっており、シンジオタクチック重合体の生成に影響するのみではなく、重合体中の主要

セミダイアドを有する重合体を生じることが見出された。

#### 本発明の総括

本発明はシンジオタクチックポリオレフィン、及び特にシンジオタクチックポリプロピレンを製造する触媒及び方法を提供する。本触媒及び方法は高いシンジオタクチック指数を有し、且つ新規シンジオタクチック微細構造を有する重合体を生成する。更に本発明は広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法、及び触媒の構造を変化させることによって融点のような重合体の特性を要求通りに製造する方法を含んでいる。

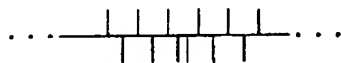
本発明により提供される新規触媒は下記式:



但し 各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり;

各R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり; R''はCp環に立体剛性をもたらす二つのCp環の間

な繰り返し単位から高分子鎖中の偏置の形式及び数にも影響するように見えることが見出された。従来シンジオタクチックポリプロピレンを生成するのに使用された触媒は重合機構以上に連鎖末端の制御に作用すると信じられていた。上記に記載の文献中でナック等により開示された触媒のような従来既知の触媒は、主として下記構造



又はNMR命名法では

... r r r r r m r r r r r ... を有するシンジオタクチック重合体を生じる。シンジオタクチックポリプロピレンのこの構造に対するNMR分析はザンベリ(Zambelli)等のMacromolecules、13巻、267-270頁(1980)に示されている。ザンベリ等の分析によれば、高分子鎖中の他の偏置以上に多く単一のメソダイアドが支配的であることを示している。しかし、本発明の触媒は従来既知の且つ開示されたものと異なる微細構造を有する重合体で、更に構造中に高率でラ

の構造の架構であり; Meは遷移金属であり; 各Qはヒドロカルビル残基又はハロゲンである。

によって記載される立体剛性メタロセン触媒である。更にR'は(CpR')が(CpR<sub>1</sub>)と立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル環でありように選択される。置換基の面から立体的に異なるシクロペンタジエニル環を持った上記のようなメタロセン触媒の使用により、アイソタクチック重合体よりもむしろ主としてシンジオタクチックポリプロピレンが生成することが見出された。

本発明は更に上記式によって記載される触媒の少なくとも一つを利用し、オレフィン単量体を含む重合区域中に触媒を導入することから成るシンジオタクチックポリオレフィン、及び特にシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法を提供する。更に触媒は又それを反応区域に導入する前及び又は反応器中の反応条件が確立される前に予備重合することができる。

本発明は又幅の広い分子量分布を有するシンジ

オタクチックポリプロピレンを製造する方法を含む。この方法は重合工程において上記式によって記載される少なくとも二種の触媒を利用することから成る。

更に本文記載の重合方法によって製造された重合体の特性は、重合温度又は触媒の構造を変えることにより制御できることが見出された。特に重合温度が高いと、混合した微細構造を有するシンジオタクチック重合体が見出された。又重合体の融点は反応温度、触媒-助触媒比、及び触媒の構造によって影響を受けることが見出された。反応温度が高いと、一般に低融点を有する結晶性の小さい重合体が生じる。更に触媒の構造を変えることによって、異なった融点を有する重合体生成物を得ることができる。

本発明は更にシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンをフルベン又は置換されたフルベンと、架橋したジシクロペンタジエン又は置換されたジシクロペンタジエンを生じるのに十分な反応条件下で、接触させることから成る架橋

したメタロセン触媒を製造する方法を含んでいる。該方法は更に架橋したジシクロペンタジエンと上記に定義したような式  $M \equiv Q$  の金属化合物とを、架橋したジシクロペンタジエンが錯化して架橋メタロセンを生じるのに十分な反応条件下で、接触させることを包含している。

#### 本発明の詳細

本発明はシンジオタクチックポリオレフィン、特にポリプロピレンの製造のための触媒及び方法を提供する。本発明の触媒はシンジオタクチックポリプロピレンを製造するだけでなく、新規微細構造を有する重合体をも生成する。

プロピレン又は他のアルファ-オレフィンが遷移金属化合物から成る触媒を用いて重合する時に、重合体生成物は一般に非晶質のアタクチックと結晶性のキシレン不溶性の固分の混合物を構成する。結晶性固分はアイソタクチック又はシンジオタクチックのいずれか、又は両者の混合物を含んでいる可能性がある。極めてアイソ-特異性のメタロセン触媒が米国特許出願番号第 0 3 4, 4 7 2 号；

第 0 9 8, 0 7 5 号及び第 0 9 5, 7 5 5 号に開示されている。これらの特許出願に記載された触媒と対照的に、本発明の触媒は、シンジオ-特異性であり、高いシンジオタクチック指数を持った重合体を生じる。シンジオタクチックポリプロピレンは対応するアイソタクチック重合体よりも低い結晶化熱を有することが見出された。更に、重合体鎖に同じ数の不完全性がある場合、シンジオタクチック重合体はアイソタクチック重合体よりも高い融点を有している。

本発明のメタロセン触媒は式



但し 各  $Cp$  はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

$R$ 、及び  $R'$  は 1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり、各  $R$  は同一又は異なっているもよく、及び各  $R'$  は同一又は異なっているもよい； $R''$  は  $Cp$  環に立体剛性をもたらす二つの  $Cp$  環の間の構造の架橋であり、そして  $R''$  は 1-4 炭

素原子を有するアルキル残基又は酸素、ケルマニウム、燐、窒素、硼素又はアルミニウムを含むヒドロカルビル残基から成る部類から選択されることが好ましく； $Me$  は元素の周期表の 4b、5b、又は 6b 族の金属であり；各  $Q$  は 1-20 炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び  $1 \leq m \leq 4$  である。

によって記述することができる。シンジオ-特異性であるためには、メタロセン触媒中の  $Cp$  環は、二つの  $Cp$  環の間に立体的な相違が存在するようにならなければならないことが見出され、従って  $R'$  は  $(CpR'')$  が  $(CpR')$  と事実上異なる置換基を有するようにならなければならない。シンジオタクチック重合体を生じるためには、シクロペンタジエニル環上に直接置換している基の特性が重要であるように思われる。従って本文中で使用される“立体的な相違(steric differences)”又は“立体的に異なる(steriois-



lly different)" という用語は、重合体鎖に付加される各単量体単位の連続的な接近を制御するCp環の立体特性の間の相違を意味するものと了解されたい。Cp環の間の立体的な相違はランダムな接近から接近してくる単量体を妨げるように作用し、単量体がシンジオタクチックな配置で重合体主鎖に付加するように接近を制御している。

特許請求の範囲で示されるような本発明の範囲を制限する意味合いはないが、重合反応において触媒及び接近する単量体単位の両者は、重合体主鎖への各単量体の付加と共に異性化する(isomerize)ものと信じられる。置換基の異なるCp環の立体妨害によって制御される単量体の異性化によって、シンジオタクチック重合体の交互配置の特徴がもたらされ、これはナック等によって開示された触媒の主鎖末端の制御とは著しく異なっている。反応機構の相違は又重合体の構造の相違を招いている。

本発明の好適な触媒において、Meはメタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；Qは好適に

示しているが、第二の方法は一層安定且つ活性な触媒を生じるので、この方法が好適である。触媒錯体については、不純な触媒を用いると通常低分子量の非晶質の重合体が生じるので、触媒錯体は“純粋”であることが重要である。一般に触媒錯体の製造はCp又は置換されたCp配位子を形成し、且つ単離し、それを次いで金属ハロゲン化合物と反応させて錯体を形成することから成る。

本発明のメタロセン触媒はアイソタクチックポリプロピレンの製造用として開示された多数のものを含めて、技術上周知の多数の重合方法において有用である。本発明の触媒がこれらの形式の方法において使用される時には、アイソタクチック重合体よりもシンジオタクチック重合体が生成する。更に本発明により記載される重合体の製造において有用な重合方法の例は、1987年2月2日付けの米国特許出願番号第009,712号及び1987年9月11日付けの出願番号第095,755号に記載された方法を含み、これらの開示を参照して参考とされたい。これらの好適な重合

はハロゲンであり、最も好適には塩素であり；及びkは好適には2であるが、金属原子の価数と共に変わってもよい。ヒドロキシカルビル残基の例を挙げれば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、等々である。本発明の触媒中の有用な他のヒドロカルビル残基は他のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル残基を包含している。更にR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCp環中の単一の炭素原子に結合しているヒドロカルビル残基、並びに環中の二つの炭素原子に結合している残基を含んでいてもよい。第1図は好適な触媒であるイソプロピル（フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロリドの構造を示している。第1図に示された触媒のジルコニウム類似体(analogue)も同様に好適である。

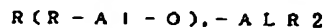
触媒は技術上周知の任意の方法で製造してもよい。下記の実施例は触媒を製造する二種の方法を

方法は触媒を反応区域に導入する前に、触媒を予備重合(prepolymerizing)及び／又は触媒を助触媒及びオレフィン単量体と予備接触(precontact)する工程を含んでいる。

アイソタクチック重合体を製造するためのメタロセン触媒に関する従来の開示と同様、本発明のシンジオタクチック特異性の触媒はアルミニウム助触媒、好適にはアラムオキサン、アルキルアルミニウム又はそれらの混合物と併用すると特に有用である。更に、本文に記載されるようなメタロセン触媒と、発明者としてリストされたハワード・ターナー(Howard Turner)と共にエクソン・ケミカル・パテンツ(Exxon Chemical Patents)社に譲渡された1987年6月24日付けのヨーロッパ特許公開公報第228,463号の教示によるアルミニウム助触媒の間で錯体を単離することができる。本文に開示されたように、メタロセン触媒を適当な溶剤の存在において過剰なアラムオキサンと反応させる。メタロセン及びアラムオキサンの錯体は単離され、本発明の触媒として使用でき

る。

重合反応の際又はターナーに開示された錯体の形成の際に、本発明の触媒と併用して有用なアラムオキサンは環状形態の一般式  $(R-Al-O)$  及び鎖状形態の一般式



但し  $R$  は 1 ないし 5 の炭素原子を有するアルキル基であり、及び  $n$  は 1 ないし約 20 の整数である、

によって実される。最も好適には  $R$  はメチル基である。アラムオキサンは技術上周知の各種の方法で製造することができる。好適には、それらはベンゼンのような適当な溶剤に溶かした、トリメチルアルミニウムのようなトリアルギルアルミニウムの溶液を、水と接触させることにより製造される。他の好適な方法は、米国特許第 4,404,344 号に記載されたような水和した硫酸銅の存在におけるアラムオキサンの製造を含み、該特許の記載を参照して参考とされたい。この方法はトルエン中のトリメチルアルミニウムの希釈溶液を硫酸銅で処理することから成る。本発明において有用な他のアルミニウム助触媒の製造は、当業者には周知の方法により製造できる。

酸銅で処理することから成る。本発明において有用な他のアルミニウム助触媒の製造は、当業者には周知の方法により製造できる。

下記の実施例は本発明を例示し、及びその各種の利点及び有益性を一層詳細に説明する。ジルコニウム及びハフニウムメタロセン触媒の両者について、 $A$  及び  $B$  と称する二種の異なる合成方法が記載される。両方法における合成手順は真空雰囲気グローブボックス (Vacuum Atmosphere glove box)、又はシュレンク (Schlenk) 法を用いて不活性ガス雰囲気中で行われた。合成方法は一般に 1) ハロゲン化又はアルキル化金属化合物の製造、2) 配位子の製造、3) 錯体の合成、及び 4) 錯体の精製の工程から成る。架橋した、置換されたジシクロペンタジエニル配位子の合成は、フルベン又は置換したフルベンを、架橋したジシクロペンタジエン又は置換したジシクロペンタジエンを生成するのに十分な反応条件下で、シクロペンタジエン又は置換したシクロペンタジエニルと接触させることにより行われる。技術上周知のように、

フルベンは炭素原子が二重結合によってシクロペンタジエニルに結合している  $Cp=C$  である。本文で使用されるような置換したフルベンは、フルベンが  $Cp$  環上又は末端炭素原子のいずれか又は両方で置換されている、 $(CpR)_a=C(R')_b$  を意味するものである。 $R$ 、及び  $R'$  は各  $R$ 、及び  $R'$  が同一又は異なっており、及び  $0 \leq a \leq 4$  及び  $0 \leq b \leq 2$  である、ヒドロカルビル基である。合成の他の三つの工程は下記のように又は技術上周知のように実施される。これらの方法によって生成する触媒に対する一般的な触媒式は、イソプロピル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)  $MeCl$  であり、上式で  $Me$  は実施例によってジルコニウム及びハフニウムのいずれかである。第 1 図はハフニウム触媒の構造を示すが、ジルコニウム触媒は  $Hf$  原子の位置に  $Zr$  が位置した本質的に同一の構造を持っている。

#### 触媒の製造法—方法 A

方法 A においては、ハロゲン化金属化合物が溶剤としてテトラヒドロフラン ("THF") を用い

て製造され、最終的な触媒錯体に THF を結合したものが得られる。特に  $MeCl$ 、THF がマンザー (Manzer)、L., *Inorg. Synth.*, 21, 135-36 (1982) に記載されたようにして製造された。下記の実施例においては、 $Me$  はジルコニウム及びハフニウムであるが、チタン又は他の遷移金属を含んでいてもよい。

置換されたジイソシクロペンタジエニル配位子は、特定の架橋又は環状置換基の選択に応じて技術上周知の各種の方法を用いて製造することができる。下記の実施例に示される好適な具体化においては、配位子は 2,2-イソプロピル-(フルオレン)シクロペンタジエンである。この配位子を製造するためには、4.4g (0.25 モル) のフルオレンを側方枝管 (side arm) 及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコ中に入れた 350 ml の THF に溶解した。漏斗内にエーテル (1.4 M) に溶かした 0.25 モルのメチルリチウム ( $CH_3Li$ ) を入れた。 $CH_3Li$  をフルオレン溶液に滴下し、濃い橙赤色の溶液を数時間攪拌した。ガスの発生

が止んだ後、溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、 $26.5\text{g}$  ( $0.25\text{モル}$ )の $6,8$ -ジメチルフルベンを含む $100\text{ml}$ のTHFを溶液に滴下した。赤色の溶液を徐々に室温に加温し、一夜攪拌した。溶液を $200\text{ml}$ の水で処理し、10分間攪拌した。溶液の有機画分を数回 $100\text{ml}$ づつのジエチルエーテルで抽出し、有機相を一緒にして硫酸マグネシウム上で乾燥した。有機相からエーテルを除去すると、黄色い固体が残る、これを $500\text{ml}$ のクロロホルム中に溶解し、過剰のメタノールを添加することにより $2^{\circ}\text{C}$ で再結晶すると白色の粉末が得られた。

配位子の元素分析によれば、炭素は化合物の $91.8\%$ 重量%であり、水素は $7.4\%$ 重量%であることが示された。これは $\text{C}_{21}\text{H}_{10}$ の重量百分率、 $92.6\%$ の炭素及び $7.4\%$ の水素に対応している。配位子のNMRスペクトルによれば、置換されてフルオレニル残基を形成している第二のシクロペンタジエニル環に、イソプロピル基によって結合している一つのシクロペンタジエニル環を含む

含まれる痕跡量の黄色の不純物は、ペンタンが無色となるまでペンタンで繰り返し抽出された。

2. 分別再結晶。赤色結体を $100\text{ml}$ のトルエンに溶解し、目の細かい焼結ガラスフットを通して濾過し、ペンタンを加えることによって飽和溶液とすることにより、白色のLiClから分離した。赤いジルコニウム結体は $-20^{\circ}\text{C}$ での結晶化により単離した。

3. バイオビーズによるクロマトグラフィー。 $50\text{g}$ のバイオビーズSM-2 (バイオラド [Bio-Rad] 研究所製の $20-50\text{メッシュ}$ の巨大網状 [macroroticular] ステレン-ジビニルベンゼン共重合体)を $3.0 \times 1.5\text{ cm}$ のカラム中で $70^{\circ}\text{C}$ で48時間真空下に乾燥した。次いでビーズをトルエンと数時間平衡させた。トルエン中の赤色触媒結体の濃厚溶液を $150-200\text{ml}$ のトルエンでカラムから溶離させた。真空下にトルエンを蒸発することにより結体を回収した。

#### 触媒の製造法-方法B

別な合成方法として、方法Bは空気中で一層安

便であることが確認される。

シンジオ特異性触媒結体は配位子及び金属テトラクロリド-THF結体を用いて合成された。触媒は上記の $6.8\text{g}$  ( $0.025\text{モル}$ )のCp配位子を含む $100\text{ml}$ のTHF溶液に、ヘキサン ( $1.6\text{M}$ )中の $0.05\text{モル}$ のN-ブチルリチウムを滴下することにより形成された。 $200\text{ml}$ のTHF中に含まれた $9.4\text{g}$  ( $0.025\text{モル}$ )の $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ を、配位子溶液と共に激しく攪拌しながら $500\text{ml}$ の丸底フラスコ中に迅速にカニューレ挿入(cannulate)後、溶液を $35^{\circ}\text{C}$ で12時間攪拌した。濃い橙赤色の溶液を還流下に12時間攪拌した。真空下に溶剤を除去し、LiClと赤色の固体を単離した。

方法Aに従って製造された触媒は幾分か不純であり、空気及び湿気に極めて敏感であった。その結果、下記の実施例においては、方法Aの触媒は下記の精製方法の一つ又は幾つかを用いて精製された：

1. ペンタンによる抽出。固形の赤色触媒結体に

定であり、より活性で且つ高率のシンジオタクチックポリプロピレンを生じる触媒を提供する。この方法においては、非-配位溶剤として塩化メチレンが使用される。下記の方法は遷移金属としてハフニウムを使用しているが、本方法はジルコニウム、チタン又は他の遷移金属の使用にも適合している。置換されたジシクロペンタジエニル配位子は、上記の方法Aと同じ方式でTHF中で合成された。配位子の赤色のジリチオ(dilithio)塩 ( $0.025\text{モル}$ )は、真空下で溶剤を除去し、且つペンタンで洗浄することにより、方法Aに記載されたように単離された。単離された赤色のジリチオ塩を $12.5\text{ml}$ の冷却した塩化メチレンに溶解し、別個に当量 ( $0.025\text{モル}$ )の $\text{HfCl}_4$ を $-78^{\circ}\text{C}$ で $12.5\text{ml}$ の塩化メチレン中でスラリー化した。 $\text{HfCl}_4$ スラリーを配位子溶液を含むフラスコ中に迅速にカニューレ挿入(cannulate)した。混合物を $-78^{\circ}\text{C}$ で2時間攪拌し、徐々に室温に加温し、更に12時間攪拌した。不溶性の白色塩(LiCl)を濾別した。稀/黄色の塩化

メタレン溶液を $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却し、上澄液をカニユーレで取り去ることにより、空気感受性の余り大きくない黄色い粉末が得られた。カニユーレで取り出した冷却した上澄液を、繰り返し戻して濾別することにより、焼結したグラス・フィルター上で鮮黄色の生成物を洗淨した。真空を用いて溶剤を吸引除去することにより触媒錯体を分離し、乾燥し脱酸素したアルゴン下で貯蔵した。本法による触媒錯体の収量は $5.5\text{g}$ であった。

方法Bを用いて製造されたハフニウム触媒錯体の元素分析の結果によれば、触媒は $48.79$ 重量%の炭素、 $3.4\%$ の水素、 $15.14\%$ の塩素及び $33.2\%$ のハフニウムから成ることが示された。これらの百分率は、炭素が $48.39\%$ 、水素が $3.45\%$ 、塩素が $13.59\%$ 及びハフニウムが $34.11\%$ である $\text{C}_{48}\text{H}_{12}\text{Cl}_{15}\text{Hf}$ の理論分析値に匹敵するものである。同様に方法Bを用いて製造されたジルコニウム触媒錯体の元素分析の結果によれば、予想値又は理論値に近い値が示された。更に下記に例示された数種のハフニウ

ム錯体は約 $4\%$ の $\text{ZrCl}_4$ を含む、純度 $96\%$ の $\text{HfCl}_4$ を用いて製造された。なお他の触媒試料は純度 $99.99\%$ の $\text{HfCl}_4$ を用いて製造された。純粋なHf触媒を用いて製造された重合体、及び少量の百分率でジルコニウムを含む触媒を用いて製造された重合体の分子量分布の間に相違が認められた。混合物触媒は純粋な触媒系よりもやや幅の広い分子量分布を持った重合体を生じる。

下記の実施例は本発明の重合体の製造及びその各種の利点を一層詳細に例示している。重合体方法及び重合体の分析の結果は実施例1-17の場合は第1表に、及び実施例18-33の場合は第2表に示されている。

#### 実施例 1

プロピレンの重合は上記の方法Aに従って製造された $0.16\text{mg}$ のイソプロピル(シクロペンタジエニル)(フロレニル)ジルコニウムジクロリドを用いて行われた。触媒は分別再結晶を用いて精製された。触媒は平均分子量約 $1300$ を有する1

$0.7$ 重量%のメチルアラムオキサラン(MAO)を含むトルエン溶液と $20$ 分間予備接触させた。アラムオキサランは重合反応における助触媒として役立った。 $10\text{cc}$ のMAO溶液を重合に使用した。次いで触媒及び助触媒溶液をジッパークレーブ(Zipperclave)反応器に室温で添加し、次いで $1.2\text{g}$ の液体プロピレンを添加した。次いで反応器の内容物を第1表及び2表に示すような反応温度 $T$ 、この場合は $20^{\circ}\text{C}$ に、約 $5$ 分間より短時間加熱した。この時間の間、触媒の予備重合が生じた。重合反応は $60$ 分間に亘って進行し、その間反応器は重合温度に保持された。単量体を迅速にガス抜きすることにより重合反応を停止した。反応器の内容物を希 $\text{HCl}$ 溶液に入れた $50\%$ メタノールで洗淨し、真空乾燥した。本重合方法により“重合したまま(as polymerized)”の、即ちまだ単離又は精製されていないポリプロピレン $1.4\text{g}$ が得られた。

#### 重合体の分析

融点 $T_m$ 、結晶熱 $H_c$ 、分子量 $M_p$ 、 $M_w$ 、及

び $M_n$ 、キシレン不溶率 $XI$ 、及びシンジオタクチック指数 $S.I.$ を測定するために重合体を分析した。特に断らない限り、シンジオタクチック成分、及びもし生成していればアイソタクチック重合体を含む、重合体のキシレン不溶性成分について分析が行われた。重合体生成物を熱キシレンに溶解し、溶液を $0^{\circ}\text{C}$ に冷却し、及びキシレン不溶性成分を沈澱させることによりアタクチック重合体を除去した。このようにして逐次再結晶を行うと、事実上キシレン不溶性成分から総てのアタクチック重合体を除去する結果が得られる。

融点 $T_m$ は技術上既知の示差走査熱量計(DSC)データを用いて誘導された。第1表及び2表に表示される融点 $T_m1$ 及び $T_m2$ は真の平衡融点ではなく、DSCピークの温度である。ポリプロピレンの場合は、低温及び高温側のピーク温度、即ち二つのピークを得ることは異常なことではなく、第1表及び2表には $T_m1$ として低融点及び $T_m2$ として高融点の両者の融点が報告されている。故時間かかって得られた真の平衡融点は、D

SCの低い方のピーク融点よりは大部分が数度高いようである。技術上既知のように、ポリプロピレンの融点は重合体のキシレン不溶性画分の結晶性によって決定される。これはキシレン可溶性又はアタクチック形の重合体を除去する前と後にDSC融点を試験することにより真実であることが示された。その結果大部分のアタクチック重合体が除去された後の融点の差は僅か1-2℃であった。第1表に示すように、実施例1で製造された重合体については融点は140℃及び150℃であると測定された。DSCデータは又1g当たりのジュール数、J/gで測定された。第1表及び2表中に示された結晶化熱、 $-H_c$ を測定するために使用された。融点及び $-H_c$ はアタクチック重合体を除去する前の“重合したまま”の試料について測定された。

重合体の分子量はジョルディ(Jordi)ゲル及び超高分子量混合床のカラムを用いて、ウォーターズ(Waters)150C装置で為されたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用して計算された。

で試験した。実験条件は下記の通りである：送信周波数(transmitter frequency)75.47 MHz；デカップラー(decoupler)周波数300.3 MHz；パルス繰り返し時間12秒；捕捉(acquisition)時間1.38秒；パルス角度90°(11.5マイクロ秒パルス幅)；メモリ・サイズ(memory size)74 Kポイント；スペクトラル・ウィンドウ(spectral window)、12195 Hz、7000の過渡信号(transient)が累積され、プローブ(probe)温度は133℃に設定された。製造され且つキシレンから一回再結晶された重合体のNMRスペクトルは第2図に示されている。スペクトルについての計算値及び測定値は、キシレンから一度再結晶された試料のデータを要す実施例1、及びキシレンから三度再結晶された試料のデータを要す実施例1-Aについて第3表に示されている。計算値はイノウエ(Inoue).Y等、Polymer、25巻、1640頁(1984)に記載されているベルヌーイ(Bernoulli)の確率式を用い、技術上周知のようにして誘導された。

溶剤はトリクロロベンゼンで、操作温度は140℃であった。GPCから、ピーク分子量である $M_p$ 、数平均分子量である $M_n$ 、及び重量平均分子量である $M_w$ が、生成した重合体のキシレン不溶性画分に対し誘導された。分子量分布、MWD、は普通 $M_w/M_n$ として測定される。この試料について測定された値は第1表に示されている。GPC分析は又第1表及び2表中に示されたシンジオタクチック指数、S.I.%を測定するために使用された。シンジオタクチック指数は重合反応中に生成したシンジオタクチック構造の目安であり、“重合したまま”の試料の分子量データから測定された。

重合体の微細構造を測定するためにNMR分析が使用された。上記のようにして製造された重合体の試料を1,2,4-トリクロロベンゼン/d, -ベンゼンの20%溶液中に溶解し、インバース・グート広幅デカップリング(inverse gate broadband decoupling)法を用いるブリューカー(Bruker)AM300WBスペクトロメーターを使用し

その結果キシレンから一回再結晶された試料のラセミダイアド(r)のパーセントは95%であることが示された。キシレンから三回再結晶した試料のrダイアドのパーセントは98%であり、2%又はそれ以下のメソ(m)ダイアドから成る重合体であることを示している。更にNMRスペクトルによれば、メソ(m)ダイアドは従来既知の高分子鎖中の単一mダイアド構造とは異なり、主として対をなして、即ちmmトリアドとして存在することを示している。従って、本発明の触媒は従来既知のものではない新規微細構造を持った重合体生成物を生じる。

#### 実施例 2

重合反応における補助溶剤として500mgのトルエンを使用する外は、実施例1の方法を繰り返した。更に1gのMAOを重合に使用し、且つ反応温度は50℃であった。重合体生成物と共に15gの油状物が得られた。重合体を上記の方法で分析し、その結果は第1表に示されている。

#### 実施例 3

触媒中の遷移金属としてハフニウムを使用する外は、実施例2の方法を繰り返した。他の反応条件は第1表に示されており、得られた生成物の分析の結果も第1表に示されている。

#### 実施例 4ないし8

第1表に示されるように反応条件が異なる以外は、実施例1の方法を繰り返した。更に、実施例4は精製方法としてクロマトグラフィーを使用し、実施例5は何の精製方法も使用しなかった。重合及び重合体の分析の結果は第1表に示されている。

第3図及び4図は三回再結晶した重合体について、夫々実施例7及び8で生成した重合体の赤外スペクトルを示す。

#### 実施例 9-16

第1表に指示されたように触媒及び助触媒の量を変えた以外は、実施例1の方法を繰り返した。更に実施例9-13及び15の触媒はペンタンでの抽出及び分別再結晶の両者を用いて精製された。実施例14は精製方法としてペンタンでの抽出及びクロマトグラフィーを使用した。実施例16は

合シンジオタクチック指数、S.I.はキシレン不溶性成分について測定されたことに留意すべきである。これらの成分のシンジオタクチック指数は殆ど100%であった。実施例20及び22の場合、実測された(obsd.)NMRスペクトルデータは第4表に示されている。実施例20及び22の場合のデータは、夫々実施例20及び22において製造され、キシレンから一回再結晶された重合体から得られたものである。実施例22-Aはキシレンから三回再結晶した実施例22の重合体である。

#### 実施例 32-33

方法Bの合成方法を使用してハフニウムメタロセン触媒を製造した。重合体32の触媒は純度99%のHfCl<sub>4</sub>を用いて製造されたが、実施例33の触媒は約4%のZrCl<sub>4</sub>を含む純度95%のHfCl<sub>4</sub>から製造された。第2表の実施例32及び33に示された条件下で、実施例1の方法に従って重合が行われた。これらの実施例中で製造された重合体の分析の結果も第2表に示して

何の精製方法も実施しなかった。

#### 実施例 17

触媒の遷移金属としてハフニウムを使用する以外は、実施例1の方法を繰り返した。他の反応条件は第1表に示してある。触媒はペンタンでの抽出及び分別再結晶を用いて精製された。重合の結果は第1表に示されている。

#### 実施例 18及び19

上記のような方法Bを用い、且つ約4%のZrCl<sub>4</sub>を含む純度95%のHfCl<sub>4</sub>を使用してハフニウムメタロセン触媒を合成した。重合は第2表に示された条件下で実施例1の重合方法を用いて行った。実施例1に記載された方法に従って重合体を分析し、その結果を第2表に表示してある。

#### 実施例 20及び21

方法Bの合成方法を用いてジルコニウムメタロセン触媒を製造し、各実施例について第2表に示されたような条件下でプロピレンの重合を行った。実施例1の方法に従って重合体生成物を分析し、その結果を第2表に示す。実施例20-22の場合

ある。実施例33のNMRデータはキシレンから一回再結晶された試料(実施例33)及びキシレンから三回再結晶された試料(実施例33A)について第4表に示されている。

第1-4表及び第2図及び3図に示されたデータは、本発明の触媒が高い結晶化度及び新規微細構造を有する主としてシンジオタクチックな重合体を生じることを示している。特に第3表及び4表に示すNMRデータによれば、キシレン不溶性成分は、もしあったにしても、極めて僅かしかアイソタクチック重合体が生成していない、極めて高率のシンジオタクチック重合体から成ることを確認している。更に、シンジオタクチック重合体は重合体主鎖中の

"... r r r r ..."構造からの偏差の割合が極めて少ないことを示す高率の"r"群及び"r r r r"ペンタドを含有している。実際に存在する偏差は主として"mm"型である。実際に第3表中の実施例1-Aの結果は高分子鎖中の唯一の偏差は"mm"型であることを示している。

他のNMR試料も“m”偏量以上に“mm”偏量が主であることを示している。従って、シンジオタクチックポリプロピレンの新規微細構造が発見されたということである。

第1表及び2表のデータは重合体生成物の高い結晶性を示している。比較的高い融点、T<sub>M1</sub>及びT<sub>M2</sub>、及び比較的高い結晶化熱、-H<sub>c</sub>は重合体が極めて結晶性であることを示す。更にデータによれば、重合反応温度、T、及び重合体の融点、分子量及び結晶化熱の間の相関関係を指示している。反応温度が増大するにつれて、これらの三つの性質が総て減少する。又重合体の収量が最大となる温度範囲があるように思われる。この反応温度範囲は使用される触媒の型によって異なるが、一般には50-70℃である。メチルアラムオキサン(MAO)の濃度も重合体の収量に影響するようである。データによれば、或点までは、MAOの濃度が大きければ、重合体の収量も高くなる。MAOの濃度は又生成するアタクチック重合体の量に或程度の効果を有するように見える。

従って二種の異なった触媒の混合物は幅広いMWDを有する重合体を製造するために使用することができる。

更に本発明のシンジオ特異性触媒は実施例中に採録された特定の構造には限定されず、むしろ一つのC<sub>p</sub>環が立体的に異なった方式で置換されている本文中に示された一般式により記載された触媒を含むことを理解すべきである。上記の実施例において、環は置換されていないC<sub>p</sub>環及びフルオレニル基を形成するように置換されたC<sub>p</sub>基を含んでいたが、その中のC<sub>p</sub>環の一つが他のC<sub>p</sub>環と事実上異なる方式、例えばインデニル環基とC<sub>p</sub>環、テトラメチル置換C<sub>p</sub>及びC<sub>p</sub>環、ジアルキル置換C<sub>p</sub>環及びモノアルキル置換C<sub>p</sub>環等で置換されている、架橋したC<sub>p</sub>環から成る他の配位子を使用することにより類似した結果が得られる。

上述した本発明の詳細な説明から、本発明はシンジオタクチックポリオレフィン製造用の触媒及び製造方法を提供することが明らかである。数例

MAOは不純物の掃去剤のように作用するようと思われる、生成するアタクチック重合体の量を減少させる傾向がある。

更にデータによれば、本発明のジルコニウム触媒及びハフニウム触媒の間の相違が示される。ハフニウム触媒で生成する重合体は結晶性が小さく、ジルコニウム触媒を用いて生成する重合体よりも低い融点を有する傾向がある。第4表のデータは、ハフニウム触媒はアイソタクチックペンタドmmmmの存在によって反映されるように、重合体鎖中に高い割合でアイソタクチックブロックを生じることを示している。

実施例18、19及び33は、本発明により記載された二種又は多種の触媒の混合物の使用により、広い分子量分布、MWD=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が達成される可能性を示す。これらの実施例における触媒は約4%のZrCl<sub>4</sub>を含むHfCl<sub>4</sub>から製造された。これらの実施例中の重合体のMWDは実際に純粋なハフニウム触媒により製造された重合体のMWD-実施例32参照-よりも著しく高い。

の具体化のみを記載したが、当業者には本発明の範囲から逸脱することなく、上記の触媒及び方法に各種の変更及び改作を為し得ることが明らかであろう。

第 1 表 - 方 法 A

実施例	金 属	融 媒 (mg)	MAO (cc)	T °C	収 量 (g)	Tm1 °C	Tm2 °C	-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I.%
1	Zr	10.0	10.0	20	14	145	150	43	118	2.5	62
2	Zr	10.3	1g	50	26	129	137	45	57	1.9	68
3	Hf	10.3	1g	50	12		104	17	1222		48
4	Zr	5.0	10.0	50	130	132	138	37	61		87
5	Zr	5.1	10.0	50	83	131	138	38	62		84
6	Zr	5.0	0.3g	70	22	115	127	34	71		83
7	Zr	5.1	5.0	50	68	131	140	37	60		38
8	Zr	5.1	10.0	50	110	132	140	38	60		42
9	Zr	5.1	1.0	50	14	114	126	21	58		24
10	Zr	5.0	2.5	50	34	111	122	14	60		23
11	Zr	5.1	5.0	50	68	119	130	21	60		38
12	Zr	5.0	10.0	50	78	128	137	32	64		65
13	Zr	5.0	1.0	50	83	121	132	22	59		42
14	Zr	2.6	10.0	50	85	134	140	40	62		89
15	Zr	5.1	10.0	50	110	125	134	29	60		42
16	Zr	5.1	10.0	50	115	131	138	38	62		84
17	Hf	10.3	1g	80	55	89	103		223		52

第 2 表 - 方 法 B

実施例	金 属	融 媒 (mg)	MAO (cc)	T °C	収 量 (g)	Tm1 °C	Tm2 °C	-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I.%
18	Hf	10.0	10	50	58	116	125	24	644	5.4	
19	Hf	5.0	10	50	60	117	124	24	774	4.8	
20	Zr	0.6	10	50	162	134	140	40	69	1.8	95
21	Zr	1.5	10	29	49	142	146	45	106	1.9	95
22	Zr	0.6	10	70	119		134	39	54	2.0	95
23	Zr	0.2	10	50	27	135	140	39	69	1.9	
24	Zr	0.6	10	50	162	134	140	40	69	1.8	
25	Zr	0.6	10	25	26		145	44	133	1.9	
26	Zr	0.6	10	70	119		134	39	54	2.0	
27	Zr	1.5	10	29	49	142	146	45	106	1.9	
28	Zr	2.5	10	50	141	135	141	40	70	1.9	
29	Zr	5.0	10	28	152	128	137	43	88	2.1	
30	Zr	0.5	10	60	185	128	137	37	52	1.8	
31	Zr	0.5	5	70	158	120	134	36	55	2.4	
32	Hf	2.5	10	70	98	103		19	474	2.6	
33	Hf	10.0	10	50	27	114		26	777	5.3	



第 3 表

実施例 1		実施例 1A	
実測値 %	計算値 %	実測値 %	計算値 %
% r	95	95	98
mmmm	0.3	0.2	0
mmmr	0.3	0.6	0
rmrr	1.5	1.4	1.3
mmrr	2.4	2.9	1.9
rrmrr+			
mmrm	1.5	1.6	0
mrmm	1.6	0.8	0
rrrr	88.0	89.1	94.7
mrrr	3.9	3.1	2.2
mrmm	0.4	0.4	0
偏差	0.2		0.1

第 4 表

実施例20	実施例22	実施例22-A	実施例33	実施例33-A
実測値%	実測値%	実測値%	実測値%	実測値%
mmmm	0	0.77	0.51	2.34
mmmr	0.23	0.45	0.31	0.73
rmrr	1.67	1.82	1.81	2.72
mmrr	3.58	4.25	4.06	5.72
rrmrr+				
mmrm	2.27	3.23	3.57	2.87
mrmm	1.51	2.06	1.70	1.37
rrrr	82.71	77.58	78.12	75.7
mrrr	6.45	7.75	9.02	7.4
mrmm	0.68	0.73	0.93	1.08

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

#### 1. 下記式



但し 各  $C_p$  はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

各  $R$  は同一又は異なってもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各  $R'$  は同一又は異なってもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり； $R''$  は触媒に立体剛性をもたらす  $C_p$  環の間の構造的架橋であり； $Me$  は元素の周期律表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各  $Q$  は1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び  $1 \leq m \leq 4$  であり；及び

$R'_n$  は  $(C_p R'_n)$  が  $(C_p R'_m)$  と立体的に相違しているように選択される、

によって表記されるシンジオタクチックポリオレ

フィンを製造するために使用されるメタロセン触媒。

2.  $(C_p R'_n)$  がフルオレニル又はインデニル残基を形成するように  $R'_n$  が選択される上記1に記載の触媒。

3.  $Me$  がチタン、ジルコニウム又はハフニウムである上記1に記載の触媒。

4.  $R''$  が1-4炭素原子を有するアルキレン残基、珪素ヒドロカルビル残基、ゲルマニウムヒドロカルビル残基、燐ヒドロカルビル残基、窒素ヒドロカルビル残基、硼素ヒドロカルビル残基、及びアルミニウムヒドロカルビル残基から成る部類から選択される上記1に記載の触媒。

5.  $R''$  がメチル、エチル、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル、メチレン又はエチレン残基である上記1に記載の触媒。

6.  $n$  が0である上記1に記載の触媒。

7.  $R''(C_p R'_n)(C_p R'_m)$  がイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）残基である上記1に記載の触媒。

8.  $(C_p R'_{\alpha})$ がフルオレニル、インデニル、テトラ-、トリ-又はジ-アルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するように $R_{\alpha}$ が選択され、及び $(C_p R_{\alpha})$ がアルキルで置換された又は置換されていないシクロペンタジエニル基を形成するように $R_{\alpha}$ が選択される上記1に記載の触媒。

9. 更に、アラムオキサン、アルキルアルミニウム及びそれらの混合物から成る部類から選択されたアルミニウム化合物を含んで成る上記1に記載の触媒。

10. メタロセン触媒とアルミニウム化合物の単離された錯体から成る上記9に記載の触媒。

11.

a) 式



但し 各 $C_p$ はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

各 $R_{\alpha}$ は同一又は異なっているもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各 $R'_{\alpha}$ は同一又は異なっている

13.  $Me$ がチタン、ジルコニウム又はハフニウムである上記11に記載の方法。

14.  $R''$ が1-4炭素原子を有するアルキレン残基、珪素ヒドロカルビル残基、ゲルマニウムヒドロカルビル残基、燐ヒドロカルビル残基、窒素ヒドロカルビル残基、硼素ヒドロカルビル残基、及びアルミニウムヒドロカルビル残基から成る部類から選択される上記11に記載の方法。

15.  $R''$ がメチル、エチル、エチレン、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル又はメチレン残基である上記11に記載の方法。

16.  $n$ が0である上記11に記載の方法。

17.  $R''(C_p R_{\alpha})(C_p R'_{\alpha})$ がイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)残基である上記11に記載の方法。

18.  $(C_p R'_{\alpha})$ がフルオレニル、インデニル、テトラ-、トリ-又はジ-アルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するように $R_{\alpha}$ が選択され、及び $(C_p R_{\alpha})$ がアルキルで置換された又は置換されていないシクロペンタジエニル基を形成する

もよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり； $R''$ は触媒に立体阻性をもたらす $C_p$ 環の間の構造的架橋であり； $Me$ は元素の周期律表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各 $Q$ は1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq m \leq 4$ であり；及び

$R'_{\alpha}$ は $(C_p R'_{\alpha})$ が $(C_p R_{\alpha})$ と立体的に相違しているように選択される、

によって表記されるメタロセン触媒を選択し；及び

b) 該触媒をオレフィン単量体を含む重合反応区域中に導入し、そして反応区域を重合反応条件下に保持する

ことから成る、シンジオタクチックポリオレフィンを形成するオレフィン重合体の重合方法。

12.  $(C_p R'_{\alpha})$ がフルオレニル又はインデニル残基を形成するように $R'_{\alpha}$ が選択される上記11に記載の方法。

ように $R_{\alpha}$ が選択される上記11に記載の方法。

19. 更に、アラムオキサン、アルキルアルミニウム及びそれらの混合物から成る部類から選択されたアルミニウム化合物を含んで成る上記11に記載の方法。

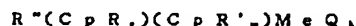
20. メタロセン触媒とアルミニウム化合物の単離された錯体から成る上記19に記載の方法。

21. 更に、触媒を反応区域中に導入する前に、触媒を予備重合させることを含み、該予備重合工程は触媒をオレフィン単量体及びアルミニウム化合物と接触させることを含んで成る上記11に記載の方法。

22. 上記11に記載の重合方法により生成した重合体。

23.

a) 式



但し 各 $C_p$ はシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

各 $R_{\alpha}$ は同一又は異なっているもよく、1

1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各R'は同一又は異なっているもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；Rは触媒に立体剛性をもたらす二つのCp環の間の橋渡的架橋であり；Meは元素の周期律表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各Qは1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq m \leq 4$ であり；及びR'は(CpR')が(CpR)と立体的に相違しているように選択される、

によって表記される少なくとも二種の異なるメタロセン触媒を使用し；及び

b) 該触媒をオレフィン単量体を含む重合反応区域中に導入し、そして反応区域を重合反応条件下に保持する

ことから成る、広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリオレフィンの重合方法。

24. Rが1-4炭素原子を有するアルキル

されたアルミニウム化合物を含んで成る上記23に記載の方法。

30. メタロセン触媒とアルミニウム化合物の単離された錯体を含んで成る上記29に記載の方法。

31. 更に、触媒を反応区域中に導入する前に、触媒を予備重合させることを含み、該予備重合工程は触媒をオレフィン単量体及びアルミニウム化合物と接触させることを含んで成る上記23に記載の方法。

32. 上記23に記載の重合方法により製造された重合体。

33.

a) 架橋したジシクロペンタジエン又は置換されたジシクロペンタジエンを生成するのに十分な反応条件下でシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンをフルベン又は置換されたフルベンと接触させ、

b) 該架橋したジシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンを式MeQ、の金属化

ン残基、塩素ヒドロカルビル残基、ゲルマニウムヒドロカルビル残基、燐ヒドロカルビル残基、窒素ヒドロカルビル残基、硼素ヒドロカルビル残基、及びアルミニウムヒドロカルビル残基から成る部類から選択される上記23に記載の方法。

25. Rがメチル、エチル、エチレン、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル又はメチレン残基である上記23に記載の方法。

26. nが0である上記23に記載の方法。

27. R(CpR)(CpR')がイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)残基である上記23に記載の方法。

28. (CpR')がフルオレニル、インデニル、テトラ-、トリ又はジ-アルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するようにRが選択され、及び(CpR)がアルキルで置換された又は置換されていないシクロペンタジエニル基を形成するようにRが選択される上記23に記載の方法。

29. 更に、アラムオキサン、アルキルアルミニウム及びそれらの混合物から成る部類から選択

化合物

但し Meは元素の周期律表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各Qは1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり及び $0 \leq k \leq 4$ である、

と、架橋したジシクロペンタジエン又は置換されたシクロペンタジエンが該金属化合物を錯化して架橋したメタロセンを生じるのに十分な反応条件下で接触させること

から成る架橋したメタロセン触媒の製造方法。

34. 工程(b)の接触が塩素化溶剤中で行われる上記33に記載の方法。

35. ジシクロペンタジエン化合物のシクロペンタジエニル環が立体的に相違している上記33に記載の方法。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の好適な触媒の構造の図解であり、そして詳細にはイソプロピル(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリドを示す。

第2図はイソプロピル(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリドを用いて実施例1で製造された重合体のNMRスペクトルである。重合体はキシレンから一回再結晶したものである。

第3図及び4図は夫々実施例7及び8で製造された重合体をキシレンから三回再結晶したものについての赤外スペクトルである。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉

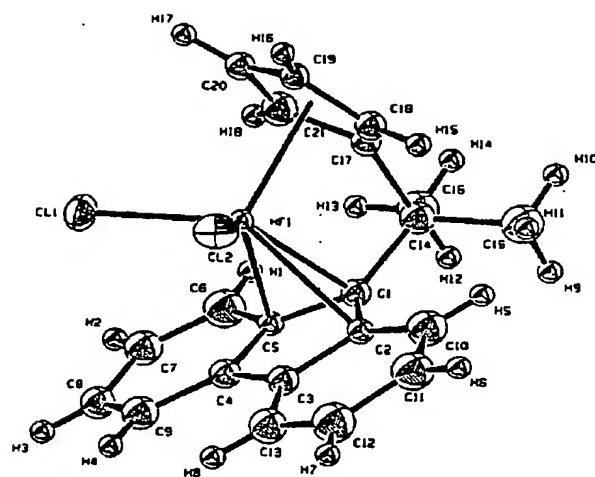


FIG.1

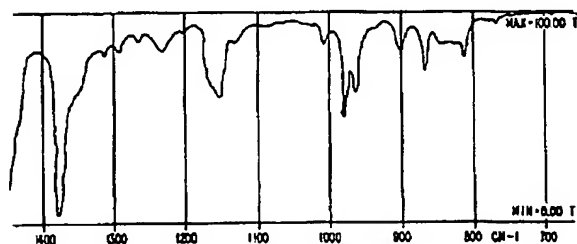
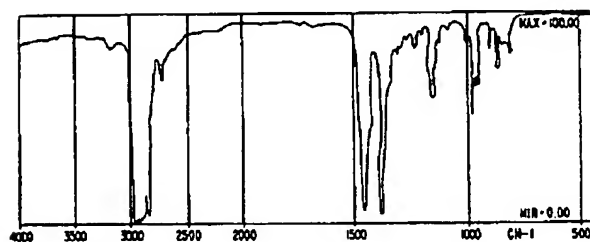
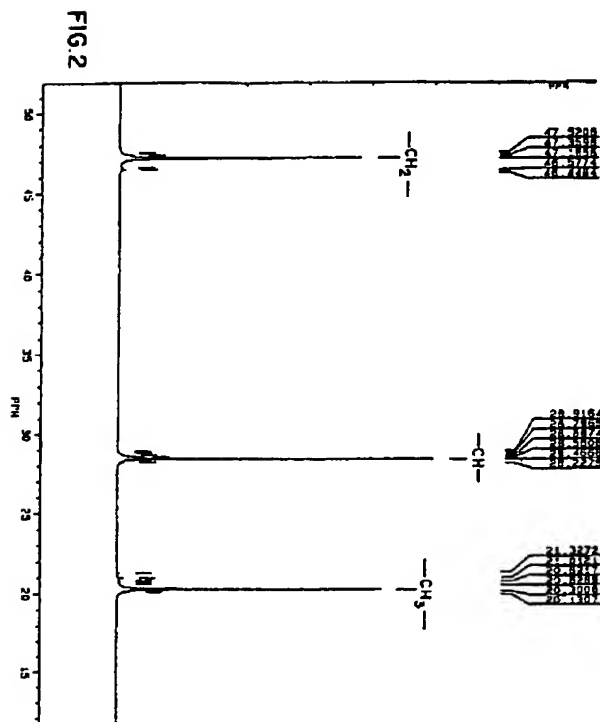


FIG. 3

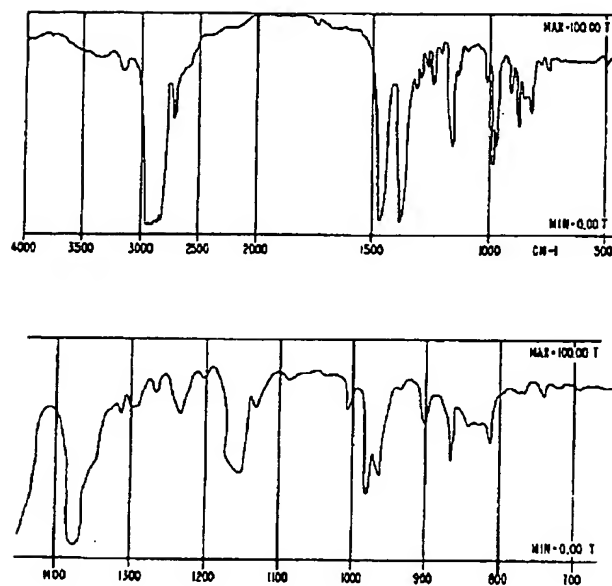


FIG. 4